

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-48990  
(P2001-48990A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 J 3/12	C E R	C 0 8 J 3/12	C E R Z
C 0 8 F 2/22		C 0 8 F 2/22	
2/44		2/44	B
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09	
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	
審査請求 有 請求項の数11 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-186485(P2000-186485)

(22)出願日 平成12年6月21日(2000.6.21)

(31)優先権主張番号 1 9 9 2 9 0 0 8 . 3

(32)優先日 平成11年6月24日(1999.6.24)

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 300006412

ワッカー ポリマー システムズ ゲゼル  
シャフト ミット ベシュレンクテル ハ  
フツング ウント コンパニー コマンデ  
イトゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヨハ  
ネス-ヘス-シュトラッセ 24

(72)発明者 テオ マイヤー

ドイツ連邦共和国 ユルバッハ オーバー  
ユルバッハリング 10

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

(54)【発明の名称】 水中に再分散可能なビニル芳香族化合物-コポリマー再分散粉末の製法及び該製法により得られた方法生成物の使用

(57)【要約】

【課題】 水中に再分散可能なビニル芳香族化合物-コ  
ポリマー再分散粉末の製法

【解決手段】 a) ビニル芳香族化合物-コモノマー1  
種以上、b) 1, 3-ジエン-コモノマー (b1) 1種  
以上又はアクリル酸又はメタクリル酸の1~8個のC原  
子を有するアルキルエステルの群からのコモノマー (b  
2) 1種以上及びc) エチレン系不飽和モノカルボン酸  
又はジカルボン酸又はその無水物、エチレン系不飽和カ  
ルボン酸アミド、エチレン系不飽和スルホン酸化合物並  
びにそれらのそれぞれの塩の群からのコモノマー1種以  
上 コモノマー混合物の全質量に対して0.1~10質  
量%を含有するコモノマー混合物をラジカルによりエマ  
ルジョン重合させ、かつ乾燥させ、その際、重合の前又  
はその間、又は乾燥の前に、水性コポリマー分散液に更  
に、1種以上のヒドロキシカルボン酸又はその塩をコポ  
リマー成分に対して3~40質量%の量で添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水中に再分散可能なビニル芳香族化合物-コポリマー再分散粉末の製法において、次のもの：

a) ビニル芳香族化合物モノマー1種以上、  
b) 1, 3-ジエン-モノマー (b1) 1種以上又はアクリル酸又はメタクリル酸の1～8個のC原子を有するアルキルエステルの群からのモノマー (b2) 1種以上及び

c) エチレン系不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸又はその無水物、エチレン系不飽和カルボン酸アミド、エチレン系不飽和スルホン酸化合物並びにそれらのそれぞれの塩の群からのモノマー1種以上 0.1～10質量% (モノマー混合物の全質量に対して) を含有するモノマー混合物を、ラジカルにより開始してエマルジョン重合させ、かつそうして得られた水性コポリマー分散液を乾燥させ、その際、重合の前又はその間、もしくは乾燥の前に、水性コポリマー分散液に更に、1種以上のヒドロキシカルボン酸又はその塩をコポリマー成分に対して3～40質量%の量で添加することを特徴とする、水中に再分散可能なビニル芳香族化合物-コポリマー再分散粉末の製法。

【請求項2】 ビニル芳香族化合物a) 20.0～79.9質量%及び1, 3-ジエン (b1) 又は (メタ) アクリル酸エステル (b2) 20～79.9質量%を共重合させる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ビニル芳香族化合物モノマーa) としてスチレンを共重合させる、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 モノマー (b1) として1, 3-ブタジエンを、又はモノマー (b2) としてメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシルを含む群からの1種以上を共重合させる、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 モノマーc) として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、メサコン酸、グルタル酸、無水マレイン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸を含む群からの1種以上を共重合させる、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 ヒドロキシカルボン酸として、2～10個のC原子を有するモノカルボン酸、ジカルボン酸又はトリカルボン酸のモノヒドロキシ誘導体及びジヒドロキシ誘導体もしくはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩又はカルシウム塩を添加する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 ヒドロキシカルボン酸として、マンデル

酸 (ヒドロキシフェニル酢酸)、乳酸 (2-ヒドロキシプロピオン酸)、リンゴ酸 (ヒドロキシコハク酸)、酒石酸 (2, 3-ジヒドロキシブタン二酸) 及びクエン酸 (2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリカルボン酸) を含む群からの1種以上を添加する、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 ヒドロキシカルボン酸の割合が、コポリマー成分に対して7～30質量%である、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】 建築化学的製品中で、無機の水硬性結合剤、例えばセメント、石膏、水ガラスと組み合わせて建築用接着剤、プラスター、サーフェーサー、床用サーフェーサー、コンクリート補修用モルタル、目地用モルタル及び塗料を製造するための、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法生成物の使用。

【請求項10】 被覆剤及び接着剤のための単独結合剤としての、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法生成物の使用。

【請求項11】 テキスタイル及び紙のための被覆剤及び結合剤としての、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法生成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水中に再分散可能なビニル芳香族化合物コポリマー再分散粉末の製法並びに該方法生成物の使用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 相応するポリマー分散液を乾燥させることにより得られる水中に再分散可能なポリマー粉末は公知であり、かつ長年、ことに建築分野で効果的に使用されている。これらは水硬系、例えばセメントモルタルの特性、例えばその耐摩擦性、引張曲げ強さ (Abriebsbeständigkeit) 及び付着性を改善する。通常、市場に出ているようなこのような生成物はポリビニルアセテート、酢酸ビニル-エチレンコポリマー、酢酸ビニル-ビニルエステル-コポリマー及び塩化ビニル-エチレン-コポリマーをベースに製造される。

【0003】 工業的に使用可能な分散粉末に対する要求は、非常に高い：細流動性 (rieselfähig) でなければならず、貯蔵の際に凝集してはならない、つまり、その細流動性が時間と共に失われてはならない。粉末が凝集すると、実質的に取り扱うことができない。大きな凝集物はもはや粉末の形の処方物では混合することができない。その完全な効果を展開するためには、該粉末は水中に再び非常に良好に再分散すべきであるので、分散液の出発粒子を得る。

【0004】 再分散粉末の貯蔵の際の、圧力及び温度下での凝集を回避し、かつ同時に水中への非常に良好な再分散特性を達成するために、いわゆる粉末ベース分散液に一般に、少なくともは量の粘着防止剤及び保護コロイ

ドを添加する。非常に良好に再分散可能なポリマー粉末を得るためにUS-A3784648では、乾燥前に分散液に、メラミンホルムアルデヒドスルホネート縮合生成物を添加する。DE-A3143070では、分散液の乾燥前のナフタリンホルムアルデヒドスルホネートの添加が、EP-A78449では、ビニルピロリドン-ビニルアセテート-コポリマーの添加が、かつWO-A97/25371ではアミノ酸又はその水溶性塩の添加が勧められている。

【0005】特殊な使用では、殊にスチレンコポリマーの水性分散液では、保護コロイドの存在は望ましくない。それというのもこれにより、スチレンコポリマーの使用技術的特性がマイナスに影響されるためである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、噴霧助剤としての保護コロイドの添加をせずに、再分散可能な、凝集物不含の、粘着及び貯蔵安定な再分散粉末を得ることができる、ビニル芳香族化合物-コポリマーをベースとする、乳化剤安定化された保護コロイド不含の再分散粉末の製法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この課題は、乾燥させようとするポリマー分散液にヒドロキシカルボン酸を添加することにより解決することができた。従来、EP-A234393 (US-4774271) から、耐衝撃性変性剤をゴムベース上のグラフトポリマーの形で含有する分散液を乾燥するために、トリカルボン酸又はその誘導体を添加することができることだけは公知であった。再分散粉末及びその製造はこの出願中で扱われていない。WO-A97/42255から、化粧品又は薬剤用途のための再分散粉末を製造するために、これを2.0〜6.5又は7.5〜12のpH範囲で乾燥させ、その際、pH一値を緩衝剤の添加により調節することは公知である。DE-C3917646は、粉末形の合成ポリマーの微細な成分を凝集させるために、凝集助剤としてヒドロキシカルボン酸を使用することを記載している。

【0008】本発明の目的は、次のもの：

- a) ビニル芳香族化合物-コモノマー1種以上、
- b) 1, 3-ジエン-コモノマー (b1) 1種以上又はアクリル酸又はメタクリル酸の1〜8個のC原子を有するアルキルエステルの群からのコモノマー (b2) 1種以上及び
- c) エチレン系不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸又はその無水物、エチレン系不飽和カルボン酸アミド、エチレン系不飽和スルホン酸化合物並びにそれらのそれぞれの塩の群からのコモノマー1種以上 0.1〜10質量% (コモノマー混合物の全質量に対して) を含有するコモノマー混合物を、ラジカルにより開始してエマルジョン重合させ、かつそうして得られた水性コポリマー分散液を乾燥させ、その際、重合の前又はその間、

又は乾燥の前に、水性コポリマー分散液に更に、1種以上のヒドロキシカルボン酸又はその塩をコポリマー成分に対して3〜40質量%の量で添加することを特徴とする、水中に再分散可能なビニル芳香族化合物-コポリマー再分散粉末の製法である。

【0009】好適なビニル芳香族化合物コモノマーa) はスチレン、メチルスチレン及びビニルトルエンであり、その際、スチレンが有利である。好適な1, 3-ジエンコモノマー (b1) は、1, 3-ブタジエン及びイソプレンであり、その際、1, 3-ブタジエンが有利である。(メタ) アクリル酸のアルキルエステルの群からの好適なコモノマー (b2) は例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシルである。メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが有利であり、アクリル酸n-ブチルが特に有利である。

【0010】コモノマーc) の例は、カルボン酸及びその無水物の群からはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、メサコン酸、グルタル酸、無水マレイン酸；カルボン酸アミドの群からはアクリルアミド、メタクリルアミド；スルホン酸の群からはビニルスルホン酸、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸である。アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が有利である。

【0011】モノマー選択もしくはコモノマーの質量割合の選択はこの場合、およそガラス転移温度 $T_g$ -70℃〜+70℃、有利には-50℃〜+50℃、殊には0℃〜+25℃が生じるように行う。ポリマーのガラス転移温度 $T_g$ は公知の方法で、示差走査熱分析(DSC)により測定することができる。 $T_g$ はFox式を用いて近似的に予め算出することもできる。Fox T. G., Bull. A. m. Physics Soc. 1, 3, 123頁(1956)によると、 $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ であり、その際、 $X_n$ はモノマーnの質量割合(質量%/100)であり、かつ $T_{gn}$ はモノマーnのホモポリマーのガラス転移温度(ケルビン温度)である。ホモポリマーの $T_g$ 値はPolymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York(1975)中に記載されている。一般に、コモノマー混合物はビニル芳香族化合物a) 20.0〜79.9質量%、有利に30〜69.9質量%及び1, 3-ジエン (b1) 又は(メタ) アクリル酸エステル (b2) 20〜79.9質量%、有利には30〜69.9質量%を含有する。コモノマーc) の割合は、コモノマー混合物の全質量に対して0.1〜10質量%、有利には2〜5質量%である。

【0012】好適なヒドロキシカルボン酸は、1個以上のCOOH基の他に1個以上のOH基を分子中に含有す

る有機酸である。一般に2～10個のC原子を有するモノー、ジー又はトリカルボン酸のモノヒドロキシー及びジヒドロキシ誘導体が有利である。マンデル酸(ヒドロキシフェニル酢酸)、乳酸(2-ヒドロキシプロピオン酸)、リンゴ酸(ヒドロキシコハク酸)、酒石酸(2,3-ジヒドロキシブタン二酸)及びクエン酸が特に有利である。多くの場合、クエン酸(2-ヒドロキシー-1,2,3-プロパントリカルボン酸)を使用するのが有利である。ヒドロキシカルボン酸はその塩の形で、かつこの場合、殊には水溶性又は水-アルカリ性可溶性塩の形で使用することができる。この場合の例は、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩又はカルシウム塩であってよい。有利にはヒドロキシカルボン酸の割合は、コポリマー分に対して7～30質量%である。

【0013】乳化剤安定化されたビニル芳香族化合物-コポリマーの製造は、エマルジョン重合法により行い、その際、重合温度は一般に、0℃～100℃、有利には50℃～80℃である。重合はバッチ法で(この場合、全ての成分を反応器に予め装入する)、かつ配量法で(この場合、成分は個別に、又は幾種類かで重合の間に添加する)実施することができる。予めの装入及び配量を伴う混合タイプが有利である。配量は分けて(空間的に、かつ時間的に)実施するか、又は配量すべき成分を全て、又は部分的に予め乳化して配量することができる。

【0014】分散剤として、エマルジョン重合の際に通常使用される全ての乳化剤を使用することができ、その際、分散剤として保護コロイドは使用しない。好適な乳化剤はアニオン性、カチオン性又は非イオン性乳化剤である。有利には乳化剤をモノマーの全質量に対して0.1～5質量%の量で使用する。好適なのは例えば、アニオン性界面活性剤、例えば8～18個のC原子の鎖長を有するアルキルスルフェート、疎水基中に8～18個のC原子を、かつ40個までのエチレン-又はプロピレンオキシド単位を有するアルキル-又はアルキルアリアルエーテルスルフェート、8～18個のC原子を有するアルキル-又はアルキルアリアルスルホネート、スルホコハク酸と一価のアルコール又はアルキルフェノールとのエステル又は半エステルである。好適な非イオン性界面活性剤は例えば、8～40個の酸化エチレン単位を有するアルキルポリグリコールエーテル又はアルキルアリアルポリグリコールエーテルである。

【0015】導入は、慣用の、少なくとも部分的に水溶性のラジカル形成剤を用いて行い、その際、有利にはこれをモノマーの全質量に対して0.01～3.0質量%の量で使用する。この例は、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ト-ブチル、ト-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシ二硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリルである。場合により、前記のラジカル開始剤を公知の方法で、モノマーの全質量に対して0.01～3.

0質量%の還元剤と組み合わせてよい。例えば、アルカリホルムアルデヒドスルホキシレート及びアスコルビン酸が好適である。レドックス開始の場合、レドックス触媒成分の一方又は両方を重合の間に配量するのが有利である。

【0016】分子量の調節もしくは架橋度の調節のために、例えばスチレン/ブタジエン-コポリマーの重合の場合のように、重合の際に通常使用される調節剤、例えばn-ドデシルメルカプタン、m-ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸メチルエステル、イソプロパノール及びアセトアルデヒドをモノマーの全質量に対して有利には0.1～3.0質量%の量で添加することができる。

【0017】本発明の方法で得られる水性分散液は、固体含有率30～75質量%、有利には40～65質量%を有する。分散液粒子の粒度は0.05～5μm、有利には0.1～0.3μmである。

【0018】ヒドロキシカルボン酸成分の添加は、重合の前又は間、あるいは重合の終了後乾燥前に行うことができる。有利には、ヒドロキシカルボン酸を水溶液として重合の終了後及びコポリマー分散液の乾燥前に添加する。得られた混合物は噴霧前に有利には、全固体含有率25～50質量%、pH-値有利には6.7～7.5及びブルックフィールド粘度(20rpm)有利には100～3000mPa·sを有する。

【0019】水中に再分散可能なポリマー粉末を製造するために、水性分散液を例えば、流動床乾燥、凍結乾燥又は噴霧乾燥により乾燥させる。有利には、分散液を噴霧乾燥させる。この場合、噴霧乾燥を慣用の噴霧乾燥装置で行い、その際、噴霧を一成分、二成分又は多成分ノズルを用いて、又は回転ディスクを用いて行うことができる。出口温度は装置、樹脂のガラス転移温度及び所望の乾燥度に応じて一般に5℃～100℃、有利には70℃～90℃の範囲で選択する。

【0020】乾燥のために場合により、例えばポリビニルアルコール、デンプン、セルロース、カゼイン、メラミンホルムアルデヒドスルホネート、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、ポリ(メタ)アクリル酸の群からの水溶性ポリマーを噴霧助剤として添加することができる。噴霧助剤の添加のない乾燥が有利である。

【0021】場合により、粉末組成物を更に、他の添加物を用いて変性させることができる。この例は、付着防止剤、染料、顔料、軟化剤、被膜形成助剤(Verfilmungsmittel)、消泡剤、触媒、レオロジー助剤、粘稠剤、付着剤及び乳化剤であり、この際、本来の状態で液体である場合にはこれらを混合前に粉末の形に変えるべきである。

【0022】噴霧の際に多くの場合に、ベースポリマーに対して1.5質量%までの消泡剤を含有するのが有利であると判明している。殊に、比較的低いガラス転移温

度を有する粉末の場合に粘着安定性を改善することにより貯蔵性を高めるために、得られた粉末に、粘着防止剤をポリマー成分の全質量に対して有利には30質量%まで添加することができる。粘着防止剤の例は、有利には10nm~10 $\mu$ mの範囲の粒度を有するカオリン、CaもしくはMg炭酸塩、タルク、石膏、ケイ酸、ケイ酸塩である。

【0023】本発明で製造された粉末形の組成物は室温で、水中に簡単に攪拌導入（分散）することにより完全に再分散させることができる。完全に再分散するとは、十分な量の水の添加により、ベース分散液の粒度分布にその粒度分布がほぼ相応するポリマー再分散液が得られることである。

【0024】水中に再分散可能なヒドロキシカルボン酸変性されたポリマー粉末は、このための典型的な使用分野で使用することができる。例えば建築化学的製品中で、無機、水硬結合剤、例えばセメント（ポルトランド、アルミネート、トラス、スラグ、マグネシア、ホスフェートセメント）、石膏、水ガラスと組み合わせて、建築用接着剤、プラスター、サーフェーサー、床用サーフェーサー、コンクリート補修用モルタル、目地用モルタル及び塗料の製造のために。更に、被覆剤及び接着剤のための単独結合剤(Alleinbindemittel)として、又はテキスタイル及び紙のための被覆剤及び結合剤として。

【0025】

【実施例】次に記載の例は、本発明を具体的に記載するものであり、本発明を制限するものではない。

【0026】例1：攪拌機を備えたガラス反応容器中に、スチレン、1，3-ブタジエン、アクリル酸及びエチレン系不飽和ジカルボキシル酸のエマルジョン重合により製造された慣用の保護コロイド不含の、乳化剤安定化されたポリマー分散液(Coulter LS230;  $D_w = 0.18 \mu\text{m} \pm 0.1 \mu\text{m}$ )を予め装入した。攪拌下に、分散液に30質量%濃度のクエン酸水溶液(2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパン取りカルボン酸)を添加した。相応量をこの場合、クエン酸15質量%(ポリマー割合に対して18質量%)及び被膜形成性ポリマー(樹脂)85%の固体成分を有する混合物が得られるように、選択した。引き続き、クエン酸含有分散液のpH値を10質量%水酸化ナトリウム水溶液を用いて、pH7.0に調整した。

【0027】固体含有率45%の場合に粘度380mPa $\cdot$ s(ブルックフィールド粘度計、20 $^{\circ}$ C、20rpm)を有する安定な凝集物不含混合物が得られた。

【0028】再分散粉末の製造を、入り口温度110 $^{\circ}$ C及び出口温度80 $^{\circ}$ C及びプレス空気圧4バールで、Nubiosa-噴霧乾燥装置中での噴霧乾燥により行った。分散液の噴霧乾燥の間、約3 $\mu$ mの粒度のカオリン粉末を添加した。この場合この量は、乾燥の終了時にカオリン

が、粉末形組成物中に10質量%まで存在するように選択した。得られた乾燥粉末に付加的に、市販の慣用の付着防止剤(カルシウム-マグネシウム-カルボネート及びヒドロキ酸マグネシウムからなる混合物)20質量%を添加した。

【0029】得られた粉末は85 $\mu$ mの平均粒度を有する。その特性に関して、この粉末は非常に良好な細流動性、粘着安定性(貯蔵安定性)、非常に良好な、かつ自発的な再分散性を示す。水の添加によりこの粉末を用いて、その粒度分布がベース分散液の粒度分布とほぼ等しいポリマー分散液を得ることができた。セメント安定性及び再分散液のセメント結合特性への影響に関して粉末ベース分散液に対して差がないことが確認された。

【0030】例2：製造を例1と同様に行ったが、スチレン-ブタジエン-コポリマー分散液及びクエン酸の量を、クエン酸20質量%(ポリマー成分に対して25質量%)及び被膜形成ポリマー(樹脂)80質量%の固体成分を有する混合物が得られるように選択した。他の処理は全て例1と同様であった。固体含有率44.3%で、粘度320mPa $\cdot$ s(ブルックフィールド粘度計、20 $^{\circ}$ C、20rpm)を有する安定な凝縮物不含の混合物が得られた。混合物の噴霧乾燥並びに付着防止剤の添加を例1と同様に行った。

【0031】得られた粉末は、80 $\mu$ mの平均粒度を有した。その特性に関して、粉末は非常に良好に細流動性、粘着安定性(貯蔵安定性)、非常に良好かつ自発的に再分散可能であることが判明した。水の添加によりこの粉末を用いて、その粒度分布がベース分散液の粒度分布とほぼ同様のポリマー再分散液が得られた。セメント安定性及び再分散液のセメント結合特性への影響に関して、粉末ベース分散液と差がないことが確認された。

【0032】例3：製造を例1と同様に行ったが、スチレン-ブタジエン-コポリマー分散液をクエン酸及び分子量2000のナトリウムポリアクリレートと混合した。その場合、相応量を、クエン酸10質量%(ポリマー成分に対して12.5質量%)、Naポリアクリレート10質量%及び被膜形成ポリマー(樹脂)80質量%の固体成分を有する混合物が得られるように選択した。他の処理は全て例1と同様であった。固体含有率44.8%の場合に粘度335mPa $\cdot$ s(ブルックフィールド粘度計、20 $^{\circ}$ C、20rpm)を有する安定な凝縮物不含の混合物が得られた。混合物の噴霧乾燥並びに粘着防止剤の添加は例1と同様に行った。

【0033】得られた粉末は平均粒度90 $\mu$ mを有した。その特性に関して、この粉末は非常に良好に細流動性で、付着安定(貯蔵安定性)で、非常に良好かつ自発的に分散可能及び再分散可能であることが判明した。水の添加により、この粉末を用いて、ベース分散液とほぼ同様の粒度分布を有するポリマー再分散液が得られた。セメント安定性及び再分散液のセメント結合特性に

対する影響に関して、粉末ベース分散液に対して差違は確認されなかった。

【0034】比較例4：例1～3中で使用されたスチレンブタジエンコポリマー分散液を、10質量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH7.0に調節し、引き続きクエン酸又はNaポリアクリレートを追加せずに噴霧乾燥させた。分散液は固体含有率45%で粘度（ブルックフィールド粘度計、20℃、20rpm）350mPa・sを有した。分散液の噴霧乾燥並びに付着防止剤の添加は例1と同様に行った。得られた粉末は平均粒度87μmを有した。粉末は水中に再分散可能ではなかった。水の添加により、87μmの粒度は変化しなかった。

【0035】比較例5：製造を例1と同様に行ったが、スチレンブタジエンコポリマー分散液及びクエン酸の量は、クエン酸2質量%（ポリマー割合に対して2.1質量%）及び被膜形成ポリマー（樹脂）98質量%の固体成分を有する混合物が得られるように選択した。他の処理は全て例1と同様であった。固体含有率44.5%で、粘度（ブルックフィールド粘度計、20℃、20rpm）330mPa・sを有する安定な凝集物不含の混合物が得られた。混合物の噴霧乾燥並びに付着防止剤の添加は例1と同様に行った。

【0036】得られた粉末は平均粒度85μmを有した。粉末は水中に再分散可能ではなかった。水の添加により、粒度85μmは変わらなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
47/00		47/00	
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	A
109/06		109/06	
125/08		125/08	
133/06		133/06	
C 0 9 J 109/06		C 0 9 J 109/06	
125/08		125/08	
133/06		133/06	